

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 900.895

Classification internationale : C 07 d — C 08 k



Application de composés 2-(2'-hydroxy-5'-acylaminophényl)-benzotriazoli-ques à la protection de matières organiques sensibles à la lumière et à l'oxydation.

Société dite : J. R. GEIGY S. A. résidant en Suisse.

Demandé le 15 juin 1962, à 16<sup>h</sup> 10<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 13 mai 1963.

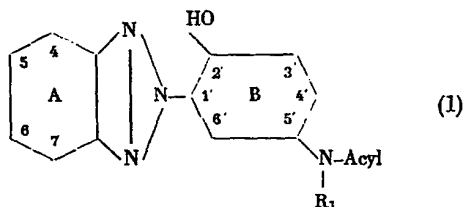
(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 25 de 1963.)

(Demande de brevet déposée en Suisse le 16 juin 1961, sous le n° 7.098/61, au nom de la demanderesse.)

La présente invention a pour objet l'application de composés 2-(2'-hydroxy-5'-acylaminophényl)-benzotriazoli-ques à la stabilisation de matières organiques sensibles à la lumière et à l'oxydation, contre les effets nocifs de la lumière et des agents d'oxydation, et également, en tant que produits industriels, les matières organiques qui ont été protégées de cette façon contre les effets nocifs de la lumière et des agents d'oxydation.

La demanderesse a trouvé que l'on peut protéger des matières organiques sensibles à la lumière et à l'oxydation contre l'action de la lumière et des agents d'oxydation, en incorporant à ces matières organiques au moins un composé 2-(2'-hydroxy-5'-acylaminophényl)-benzotriazoli-que.

Les corps actifs utilisés selon l'invention répondent à la formule générale 1 :



Dans cette formule :

« Acyl » représente un reste acyle organique, et R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou un reste alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aralkyle, R<sub>1</sub> et « Acyl » pouvant former un cycle ensemble avec l'atome d'azote, et dans ce cas R<sub>1</sub> représente un groupe carbonyle ou un groupe méthylène éventuellement porteur de groupes alkyles;

Le noyau A peut porter comme substituants aux positions 4, 5 et 6, des groupes alkyles, alcoxy, carboxyliques, esters carboxyliques, carbamyles, sulfamyles ou alkylsulfonyles ou des halogènes, et,

Le noyau B peut porter comme substituants,

aux positions 3' et 4', des groupes hydrocarbonés ou des halogènes.

Le noyau benzénique A peut donc porter, aux positions 4, 5 ou 6, des groupes alkyles inférieurs, comme les groupes méthyle, éthyle et isobutyle, des groupes alcoxy comme les groupes méthoxy et butoxy, des halogènes, comme le chlore et le brome, des groupes carboxyliques, des groupes esterscarboxyliques, notamment des groupes alcoxy-carbonyles, comme les groupes méthoxy-carbonyle, éthoxy-carbonyle, propoxy-carbonyle et butoxy-carbonyle, des groupes carbamyles ou sulfamyles éventuellement porteurs de substituants aliphatiques, cycloaliphatiques, araliphatiques ou aromatiques à l'azote, comme les groupes amide, méthylamide, éthylamide, butylamide, cyclohexylamide, benzylamide, diméthylamide, diéthylamide, N-méthyl-N-cyclohexylamide, γ-méthoxypropylamide, pipéridide et morpholide, d'acide carboxylique ou sulfonique, ainsi que des groupes alkylsulfonyles comme le groupe méthylsulfonyle et le groupe éthylsulfonyle. Le noyau benzénique B peut porter comme substituants, aux positions 3' et 4', des groupes hydrocarbonés, comme les groupes méthyle, éthyle, tertio-butyle, benzyle, cyclohexyle ou phényle, ou des halogènes comme le chlore et le brome.

R<sub>1</sub>

Le reste « Acyl » du groupe — N — Acyl désigne plus particulièrement un reste répondant à la formule :



dans laquelle :

X représente un atome de carbone ou le reste —S = O, et

Y représente un atome d'oxygène ou, lorsque X

est un atome de carbone, également un atome de soufre dans la mesure où R<sub>2</sub> est un groupe amino libre ou substitué, ou encore un groupe imino qui, avec X et R<sub>2</sub> forme un noyau s-triazinique ou un noyau pyrimidinique;

R<sub>2</sub> représente :

Un groupe alkyle, alcényle, cycloalkyle, aralkyle ou aryle, le groupe aryle pouvant porter comme substituants par exemple des atomes d'halogène, des groupes alcoxy ou alkyles ou des groupes carboxyles libres ou modifiés, et plus particulièrement, lorsque X désigne un atome de carbone, le groupe alkyle peut porter comme substituants par exemple des atomes d'halogène, des groupes mercapto étherifiés, des groupes hydroxyliques libres ou étherifiés, des groupes amino primaires, secondaires ou tertiaires et des groupes carboxyliques libres ou modifiés, ou,

Lorsque X désigne un atome de carbone, R<sub>2</sub> peut aussi représenter l'hydrogène,

Ou un groupe alcoxy, alcényloxy, cycloalkyloxy, aralkyloxy ou aryloxy, le reste aryle du groupe aralcoxy ou du groupe aryloxy pouvant porter comme substituants, par exemple des groupes alkyles ou alcoxy ou des atomes d'halogènes et le groupe alkyl-oxo pouvant porter comme substituants des groupes alcoxy ou alkyl-thio,

Ou un groupe amino dont l'atome d'azote peut porter un ou deux groupes, identiques ou différents, alkyles, alcényles, cycloalkyles, aralkyles ou aryles,

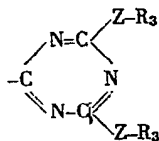
Ou un groupe imino d'un hétérocycle monocyclique saturé,

Ou encore, avec X et R<sub>1</sub>, dans le cas où R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont unis, le reste d'un noyau lactame ou dioxo-pyrrolidine.

En tout cas, la double liaison oléfinique du groupe alcényle éventuellement présent est séparée de l'hétéro-atome le plus proche par au moins un atome de carbone, et les hétéro-atomes liés à des atomes de carbone saturés sont séparés de l'hétéro-atome le plus proche par au moins un autre atome de carbone.

« Acyl » représente de préférence l'un des groupes contenus dans l'énumération suivante où l'on a indiqué entre parenthèses le nombre préféré d'atomes de carbone des groupes.

a. Un reste s-triazinyle répondant à la formule :



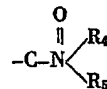
dans laquelle :

Z représente un groupe imino ou un groupe alkylimino (C<sub>1-8</sub>), un atome d'oxygène ou un atome de soufre, et R<sub>3</sub> représente un groupe alkyle

(C<sub>1-12</sub>), cycloalkyle (C<sub>5-8</sub>) ou un groupe aralkyle (C<sub>7-12</sub>), R<sub>3</sub> et le groupe alkylimino pouvant former conjointement un hétérocycle saturé pentagonal à heptagonal (et le groupe entier contenant au maximum 25 atomes de carbone);

b. Un reste pyrimidyle qui contient dans le cycle au plus un groupe CH et qui, sur les autres atomes de carbone, peut porter du chlore et au plus un groupe ZR<sub>3</sub> (le groupe entier contenant au plus 17 atomes de carbone);

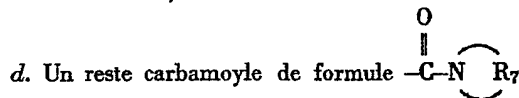
c. Un reste carbamoyle de formule :



dans laquelle :

R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un groupe R<sub>6</sub> (R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> renfermant ensemble au plus 19 atomes de carbone);

R<sub>6</sub> représente un groupe alkyle (C<sub>1-18</sub>), un groupe alcényle (C<sub>3-5</sub>), un groupe cycloalkyle (C<sub>5-8</sub>), un groupe aralkyle (C<sub>7-12</sub>), un groupe aryle (C<sub>6-10</sub>), qui peut porter comme substituants, plus particulièrement, des atomes d'halogène, des groupes alcoxy ou alkyles ou des groupes carboxyliques libres ou modifiés;



dans laquelle :

R<sub>7</sub> représente un reste alcényle (C<sub>4-8</sub>) ou un reste oxalkylène (C<sub>4-6</sub>) qui forme, avec l'azote, un hétérocycle saturé à 5-7 maillons;

e. Un reste thio-carbamoyle de formule :



f. Un reste de monoester d'acide carbonique de formule :



dans laquelle :

R<sub>8</sub> a la même signification que R<sub>6</sub>, mais peut en outre présenter un groupe alcoxy-alkyle (C<sub>3-10</sub>), un groupe halogéno-alkyle (C<sub>1-5</sub>) ou un groupe alkyl-thio-alkyle (C<sub>3-10</sub>);

g. Un reste d'acide carboxylique de formule :



dans laquelle :

R<sub>9</sub> a la même signification que R<sub>8</sub>, mais peut aussi

représenter l'hydrogène ou un reste alcényle (C<sub>6-18</sub>), un reste carboxy-alkyle (C<sub>3-10</sub>), un reste carboxy-aryle (C<sub>7</sub>), un reste carboxy-alcényle (C<sub>4-6</sub>), un reste alcoxy-carbonyl-alkyle (C<sub>3-11</sub>), un reste carboxy-alcoxy-alkyle (C<sub>6-9</sub>), un reste aralkyloxy-carbonyl-alkyle (C<sub>8-14</sub>), un reste aryloxy-carbonyl-alkyle (C<sub>8-14</sub>), un reste R<sub>6</sub>-O-alkyle (C<sub>2-22</sub>), un reste

R<sub>6</sub>-S-alkyle (C<sub>2-22</sub>), un reste  $\left. \begin{matrix} R_4 \\ R_5 \end{matrix} \right\} \text{N-alkyle (C}_{2-22}\text{),}$

un reste alkylène (C<sub>4-6</sub>) ou un reste oxalkylène (C<sub>4-6</sub>), ou,

h. Un reste sulfonique de formule —SO<sub>2</sub>R', dans laquelle R' a la signification indiquée plus haut à propos de R<sub>6</sub>.

Si les symboles R<sub>3</sub> à R<sub>9</sub> sont des restes aryles, ceux-ci sont de préférence monocycliques.

R<sub>1</sub> représente de préférence l'hydrogène, un groupe alkyle (C<sub>1-18</sub>) non substitué, un groupe carboxy-alkyle (C<sub>3-5</sub>), un groupe alcoxy-carbonyl-alkyle (C<sub>3-14</sub>), un groupe cycloalkyle (C<sub>5-8</sub>) ou un groupe aralkyle (C<sub>7-12</sub>).

Lorsque R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont unis l'un à l'autre, R<sub>1</sub> représente de préférence un groupe carbonyle ou un groupe méthylène et R<sub>2</sub> un groupe 1.2-éthylène. De préférence, R<sub>1</sub> et le reste « Acyl » contiennent ensemble au plus 26 atomes de carbone, au plus 5 atomes d'azote, au plus 4 atomes d'oxygène et au plus 2 atomes de soufre.

On obtient des composés benzotriazoliques qui absorbent dans des longueurs d'ondes particulièrement élevées, lorsque le noyau A porte des substituants acidifiants. On obtient des composés benzotriazoliques ayant une extinction molaire particulièrement élevée dans le domaine de 330-350 mμ lorsque des substituants basifiants occupent les positions 5 et/ou 4'. L'absorption molaire dans le domaine de 300 mμ est favorisée par la présence, en position 3', d'un substituant alkyle qui peut éventuellement porter lui-même des substituants. Comme exemples de substituants basifiants on citera des groupes alcoxy, comme les groupes méthoxy, isopropoxy, cyclohexyloxy et benzyloxy; des exemples de substituants acidifiants sont des groupes alkyl-sulfonyles, comme le groupe méthyl-sulfonyle et le groupe éthyl-sulfonyle, les groupes sulfamyles comme les groupes méthyl-, butyl-, et cyclo-hexyl-sulfamyles, ainsi que le groupe carboxylique et ses esters ou amides.

Il faut naturellement exclure, dans les composés benzotriazoliques conformes à l'invention, la présence comme substituants de groupes typiques de colorants, comme par exemple des groupes azoïques aromatiques, des groupes anthraquinoniques contenant des auxochromes ou des groupes phtalocyaniques.

Les composés 2-(2'-hydroxy-5'-acylaminophényl)-benzotriazoliques utilisables comme stabilisants

selon l'invention et qui, dans le cadre de ce qui a été dit pour A et B à propos de la formule 1, peuvent porter d'autres substituants, se préparent par exemple par l'une des trois méthodes suivantes; oxydation cyclisante de composés 2-amino-2'-hydroxy-5'-acylamino-1.1'-azobenzéniques avec des sels de cuivre bivalent en milieu neutre à alcalin; réduction cyclisante de 2-nitro-2'-hydroxy-5'-acylamino-1.1'-azobenzénés, par exemple au moyen de la poudre de zinc en milieu alcalin; transformation de groupes fonctionnels dans le composé 2-phénylbenzotriazolique achevé, soit par acylation du groupe amino dans des composés 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-benzotriazoliques, soit par libération du groupe hydroxyle occupant la position 2' dans un composé 2-(2'-alcoxy-5'-acylaminophényl)-benzotriazolique par désalkylation ou dans un composé 2-(2'-acyloxy-5'-acylaminophényl)-benzotriazolique par hydrolyse. La désalkylation peut se faire par exemple avec le chlorure d'aluminium dans le benzène bouillant, et l'hydrolyse peut se faire par chauffage avec une solution d'hydroxydes alcalins dans un mélange d'eau et d'un alcool, par exemple avec un mélange d'une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium et de l'éther monométhylique de l'éthylène-glycol.

Pour introduire le reste « Acyl », comme le reste d'acide carbonique de formule R<sub>2</sub>—CO—, dans les corps de départ utilisables selon l'invention on pourra utiliser comme agents d'acylation des anhydrides, des esters, par exemple des esters d'alcanols inférieurs et, de préférence, des halogénures, plus spécialement des chlorures ou encore des cétènes d'acides carboxyliques correspondant à R<sub>2</sub>—CO—; pour introduire un reste de mono-ester d'acide carbonique de formule R<sub>8</sub>—OCO—, un reste sulfonique de formule R<sub>8</sub>—SO<sub>2</sub>— et un reste d'imide cyclique d'acide carbonique, plus particulièrement un reste 1.3.5-triazinyle-(2) on utilisera, pour chacun, les halogénures, surtout les chlorures, des acides correspondants; pour introduire un reste carbamoyle ou thiocarbamoyle on utilise soit également les halogénures des acides correspondants, soit encore des isocyanates ou des sénévois, par exemple l'isocyanate de phényle ou le phénylsénévol. La réaction du composé 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazolique contenant un groupe amino acylable en position 5', avec l'agent d'acylation, se fait par chauffage, éventuellement dans des solvants organiques inertes, comme par exemple des hydrocarbures aromatiques halogénés ou nitrés, par exemple dans le benzène, le toluène, le chlorobenzène ou le nitro-benzène, ou encore dans une amine tertiaire, comme par exemple la pyridine ou la diéthylaniline. En tous cas il faut veiller à ce que le groupe hydroxylique qui occupe la position 2' ne soit pas acylé, but que l'on parvient à atteindre

en opérant en milieu légèrement acide à légèrement alcalin.

Lorsque les composés de formule 1 contiennent des groupes réactifs, on peut transformer ces derniers en autres groupes par des réactions effectuées ultérieurement. C'est ainsi que l'on peut échanger par exemple un halogène mobile contenu dans un groupe amide d'acide gras halogéné, par action d'un alcool, mercaptan, amine primaire ou secondaire ou cyanure alcalin, contre le groupe alcoxy, mercapto, amino ou cyano correspondant, ou convertir des groupes carboxyliques ou des groupes sulfoniques, éventuellement par l'intermédiaire du chlorure d'acide, en esters ou amides de l'acide correspondant ou fixer sur des doubles liaisons réactives, des alcools, des mercaptans, des amines ou l'acide cyanhydrique.

Des exemples de telles conversions ultérieures sont les réactions du 2-(2'-hydroxy-5'- $\beta$ -chloropropionylamino-3'-méthylphényl)-benzotriazole avec la diéthylamine, la cyclo-hexylamine, la benzylamine et la N-méthyl-cyclohexylamine, qui conduisent respectivement au 2-(2'-hydroxy-5'- $\beta$ -diéthylamino-propionylamino-3'-méthyl-phényl)-benzotriazole, au 2-(2'-hydroxy-5'- $\beta$ -cyclohexylamino-propionyl-amino-3'-méthyl-phényl)-benzotriazole, au 2-(2'-hydroxy-5'- $\beta$ -benzylamino-propionylamino-3'-méthylphényl)-benzotriazole et au 2-(2'-hydroxy-5'- $\beta$ -méthylcyclohexylamino-propionylamino-3'-méthyl-phényl)-benzotriazole, ou la fixation d'octyl-mercaptan sur le 2-(2'-hydroxy-5'-acryloyl-méthyl-amino-3'-chlorophényl)-5-éthylbenzotriazole qui conduit au 2-(2'-hydroxy-5'- $\beta$ -octylthiopropionylméthyl-amino-3'-chlorophényl)-5-éthylbenzotriazole.

Suivant leur substitution, les composés 2-(2'-hydroxy-5'-acylaminophényl)-benzotriazoliques substitués sont incolores à légèrement jaunâtres. Ils absorbent la lumière ultraviolette et ils ont en même temps une action anti-oxydante, ce en quoi ils diffèrent des 2-(2'-hydroxy-phényl)-benzotriazoles apparentés qui portent des groupes acylamino en position 4' ou 5. Ils ont également une bonne solidité à la sublimation et ils conviennent comme agents de protection contre la lumière absorbant dans les grandes longueurs d'ondes.

En ce qui concerne la solubilité et la facilité d'incorporation, on préfère les composés acylamino-2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazoliques utilisables selon l'invention, dont le groupe acylamino dérive d'une amine secondaire. La solidité à la lumière augmente en général dans l'ordre suivant : composés triazinylaminés  $\rightarrow$  composés carbonylaminés  $\rightarrow$  composés sulfonylaminés; autrement dit, plus l'acide libre correspondant au reste alkyle est acide, meilleure est la solidité à la lumière.

Les stabilisants conformes à l'invention sont incorporés aux matières à protéger en quantités de 0,001 à 5 %, plus spécialement en quantités

de 0,01 à 1 %, par rapport à la matière support.

Comme matières supports pour les composés 2 - (2' - hydroxy - 5' - acylaminophényl) - benzotriazoliques, on peut envisager en premier lieu des polymères, comme les polymères entièrement synthétiques, par exemple des polymères d'addition, plus spécialement des polymères de composés contenant des doubles liaisons éthyléniques, par exemple ceux du chlorure de vinyle, du chlorure de vinylidène, du styrène, de diènes comme le butadiène et l'isoprène, de l'éthylène, du propylène, de composés acryliques, comme l'acrylonitrile ou le méthacrylate de méthyle, ainsi que leurs copolymères, des polymères de condensation, comme les polyesters, par exemple le polytéréphtalate d'éthylène-glycol, ou des polyamides, par exemple le polycaprolactame, ou encore des polymères mixtes, c'est-à-dire ceux qui sont à la fois des polycondensats et des composés de polyaddition, comme les résines polyesters ou les résines alkydes; en outre des polymères naturels ou leurs modifications synthétiques, comme par exemple la cellulose, les esters et les éthers cellulosiques ainsi que les protéines. De plus, on peut aussi utiliser des matières supports à bas poids moléculaire, par exemple des graisses, des huiles ou des cires. Le poids moléculaire des polymères mentionnés ci-dessus joue un rôle secondaire tant qu'il reste entre les limites requises pour les propriétés mécaniques caractéristiques des polymères en question. Il peut, suivant les polymères, varier entre 1 000 et plusieurs millions.

Pour les polymères non polaires conviennent surtout les composés benzotriazoliques qui, en plus du groupe hydroxylique présent conformément à la définition, contiennent aussi peu que possible de groupes polaires, comme les groupes carboxylamides ou sulfonamides, en particulier ceux qui dérivent d'amines primaires. Dans ce cas on préfère en général des produits à bas point de fusion à cause de leur solubilité.

D'une façon tout à fait générale, il est recommandé d'évaluer la possibilité d'emploi d'un produit déterminé en effectuant des essais de solubilité. Si par exemple le produit est difficilement soluble, même à chaud, dans les solvants qui sont connus comme étant des solvants du polymère à protéger, alors il faut s'attendre à une mauvaise compatibilité dans ce polymère.

Pour introduire les nouveaux composés 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazoliques substitués dans ces polymères, on peut par exemple, suivant la nature des polymères, incorporer au moins un de ces composés et éventuellement d'autres additifs, comme par exemple des plastifiants, des anti-oxydants, des stabilisants à la chaleur et des pigments, dans le polymère fondu, par les techniques usuelles, avant ou pendant le façonnage, ou le dissoudre dans le monomère correspondant avant la

polymérisation, ou dissoudre le polymère et les additifs dans des solvants et évaporer ensuite ces derniers. On peut également faire monter sur des pellicules ou des fils les nouveaux composés 2-(2'-hydroxyphényl)-benzotriazoliques substitués, à partir de bains, par exemple à partir de dispersions aqueuses.

On peut également protéger les matières photosensibles contre l'action nuisible de la lumière en les enduisant d'une couche protectrice, par exemple d'une laque, contenant au moins un composé de formule 1 conforme à la définition, ou en les recouvrant par des articles, de préférence par des pellicules, contenant les préservatifs en question. Dans ces deux cas la quantité de l'agent protecteur ajouté est avantageusement de 10 à 30 % (par rapport à la matière de la couche protectrice) pour des couches protectrices de moins de 0,01 mm d'épaisseur, et de 1 à 10 % pour des couches protectrices de 0,01 à 0,1 mm d'épaisseur. Les dérivés benzotriazoliques conformes à l'invention sont d'autant plus intéressants qu'ils sont plus incolores, sinon ils confèrent une coloration jaune au produit final.

Pour certains types d'application, en particulier lorsqu'on doit poudrer des copeaux chauds, il est particulièrement intéressant d'utiliser des produits qui fondent au-dessus de la température de ramollissement du polymère traité et qui, néanmoins, sont suffisamment solubles dans le polymère fondu.

En général, les dérivés benzotriazoliques sont d'autant plus intéressants qu'ils sont plus incolores et qu'ils se colorent moins sous l'action de l'oxygène.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans aucunement en limiter la portée. Sauf indication contraire, les parties dont il est question dans ces exemples s'entendent en poids.

*Exemple 1.* — On mélange 0,3 partie de 2-[2'-hydroxy-5'-(N-β-butoxycarbonyléthyl)-N-benzoylamino]-phényl]-benzotriazole et 1 partie de peroxyde de benzoyle à 100 parties d'une résine polyester commerciale constituée de 70 % d'un polycondensat d'acide maléique, d'acide phtalique et d'éthylène-glycol et de 30 % de styrène, on coule le mélange dans un moule et on durcit par chauffage à 80 °C pendant 3 heures. La plaque en résine polyester obtenue, qui est transparente et incolore et a 2 mm d'épaisseur, absorbe toute la lumière ultraviolette de longueur d'onde inférieure à 380 mμ et elle peut être utilisée comme filtre à rayons ultraviolets.

De manière analogue on prépare des plaques en résine polyester stabilisées contre la coloration due à l'action de la lumière, si l'on utilise, au lieu du styrène, une quantité équivalente de méthacrylate de méthyle.

Si, au lieu de l'acide maléique, on utilise l'acide 1.4.5.6.7.7-hexachlorobicyclo-5-heptène-2.3-dicarboxylique (acide Het) on obtient des résines

polyesters difficilement inflammables et ayant un bon pouvoir d'absorption pour la lumière ultraviolette.

Ces plaques de polyesters conviennent comme matériaux de couverture. On peut aussi utiliser, pour la stabilisation, d'autres composés parmi ceux qui seront cités ci-dessous dans les exemples de préparation I à XVI, suivant leur solubilité.

*Exemple 2.* — L'auto-oxydation du distillat de pétrole utilisé comme huile d'essai standard et désigné sous le nom de « Regal Oil B » (préparé par la Société Texas Oil Comp., EUA) est déterminée par l'essai dit « Continental Oil-Oxydation Test » d'après les indications fournies par Ind. and Eng. Chemistry, 33, 339 (1941), avec et sans stabilisant. Dans ce qui suit, on a indiqué le temps au bout duquel la pression d'oxygène a diminué de 60 mm de mercure par suite de la consommation d'oxygène due à l'auto-oxydation.

| Additif   | Durée de l'essai jusqu'à une chute de pression de 60 mm |
|---|---|
| Aucun.....  | 50 heures   |
| 2-(2'-hydroxy-5'-acétyl-aminophényl)-benzotriazole (0,025 %)....  | 182 heures  |
| 2-(2'-hydroxy-5'-butyrylamino-phényl)-benzotriazole (0,025 %).... | 150 heures  |

On obtient des résultats analogues si, au lieu des composés mentionnés, on utilise 0,075 % de 2-[2'-hydroxy-5'-(4''.6''-bis-dibutylamino-1''.3''.5''-triazinyl)-(2'')-aminophényl]-benzotriazole ou de 2-(2'-hydroxy-5'-caproylamino-phényl)-5-chlorobenzotriazole pour inhiber l'auto-oxydation.

On peut également utiliser, pour la stabilisation, suivant leur solubilité, d'autres composés parmi ceux qui seront mentionnés ci-dessous dans les exemples de préparation I à XVI.

*Exemple 3.* — Sur un laminoir à 2 cylindres on calandre à 150 °C un mélange constitué de :

65 parties de chlorure de polyvinyle (de la Société Lonza AG., Bâle);

32 parties de phtalate de dioctyle;

2 parties de laurate de baryum et de cadmium;

0,5 partie de 2-(2'-hydroxy-5'-caproylamino-phényl)-5-chlorobenzotriazole,

pour obtenir une pellicule de 0,1 mm d'épaisseur. Cette pellicule absorbe la lumière ultraviolette et elle peut être utilisée comme matériau d'emballage pour matières sensibles aux ultra-violets. Sa transparence aux rayons ultra-violets, à 360 mμ, est inférieure à 6 %.

On obtient des résultats analogues si, au lieu du composé mentionné, on utilise 0,5 partie de 2-[2'-hydroxy-5'-(N-benzyl-N-acétyl-amino-

phényl]-benzotriazole, de 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexyloxy-carbonyl - benzyl - aminophényl) - 5 - éthyl - sulfonyle-benzotriazole, ou de 2-(2'-hydroxy-5'-β-butoxy-carbonyl - propionylamino - phényl) - 5 - butoxy-carbonyl-benzotriazole.

De la même façon, on peut travailler des copolymères de chlorure de polyvinyle et d'acétate de polyvinyle pour en faire des pellicules opaques aux rayons ultra-violet.

On peut également utiliser pour la stabilisation, suivant leur solubilité, d'autres composés parmi ceux qui seront mentionnés ci-dessous dans les exemples de préparation I à XVI.

*Exemple 4.* — On fabrique des pellicules d'acéto-butyrat de cellulose opaques aux rayons ultra-violet en coulant sur du verre une solution de 150 parties de Cellite BF-900 (acéto-butyrat de cellulose de la Société Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, République fédérale allemande), 20 parties de phtalate de dibutyle, 800 parties d'acétone et 0,35 partie de 2-(2'-hydroxy-5'-butyrylamino-phényl)-benzotriazole.

Après évaporation du solvant, on obtient une pellicule incolore de 0,4 mm d'épaisseur qui absorbe pratiquement toute la lumière ultra-violet de longueur d'onde inférieure à 380 mμ et qui convient très bien comme feuille protectrice, par exemple pour des devantures de magasins.

Au lieu de l'acéto-butyrat, on peut utiliser l'acétate de cellulose ou le propionate de cellulose et l'on obtient alors des résultats analogues.

En utilisant 0,4 partie de 2-(2'-hydroxy-5'-benzyloxy-carbonylamino-phényl)-benzotriazole au lieu du composé mentionné on obtient des résultats analogues.

On peut également utiliser pour la stabilisation suivant leur solubilité, d'autres composés parmi ceux qui seront mentionnés ci-dessous dans les exemples de préparation I à XVI.

*Exemple 5.* — On mélange 100 parties de poudre de polyéthylène (DFD 4400 de la Société Union Carbide International Chemical Company, 30 East, 42nd Street, New York, N. Y. EUA) avec 0,25 partie de 2-(2'-hydroxy-5'-benzoyl-β'-décyloxy-carbonyl-éthylamino-phényl)-benzotriazole et on travaille le mélange au moyen d'une extrudeuse pour en faire une feuille d'environ 0,06 mm d'épaisseur.

La feuille absorbe la lumière ultra-violet et elle peut être utilisée comme feuille protectrice, par exemple pour recouvrir des serres.

Si, au lieu du polyéthylène, on utilise du polypropylène (Profax 6512 de la Société Hercules Powder Co., Wilmington, Delaware, EUA) on peut obtenir au moyen d'une extrudeuse, en utilisant une buse à fente, à 250-270 °C, une pellicule de polypropylène absorbant la lumière ultra-violet et ayant une grande transparence dans le domaine du visible.

On obtient des résultats analogues si l'on utilise, au lieu de la substance mentionnée, 0,3 partie de 2-[2' - hydroxy - 5' - (N - cyclohexyl - N - benzoyl-amino)phényl]-benzotriazole, ou de 2-[2' - hydroxy - 5' - (N - butyl - N - benzoyl - amino)-phényl]-benzotriazole.

On peut également utiliser pour la stabilisation, suivant leur solubilité, d'autres composés parmi ceux qui seront mentionnés ci-dessous dans les exemples de préparation I à XVI.

*Exemple 6.* — On mélange à sec 100 parties de Nylon 66 granulé (préparé par condensation d'hexaméthylène-diamine et de l'acide adipique dans le rapport molaire 1 : 1 à environ 265 °C à l'abri de l'oxygène) et 0,5 partie de 2-(2'-hydroxy-5'-acétylamino-phényl)-benzotriazole et on extrude le mélange pour en faire une pellicule continue. La pellicule absorbe la lumière ultra-violet et elle convient comme matériau d'emballage absorbant la lumière ultra-violet. Si, au lieu du Nylon 66, on utilise le Nylon 6 ou le Nylon 11 ou le condensat mixte 6/10, on obtient des pellicules ayant un comportement optique très analogue.

On obtient des résultats analogues en utilisant au lieu de la substance mentionnée, 0,7 partie de 2 - (2' - hydroxy - 5' - caproylamino-phényl) - 5 - méthyl-benzotriazole, ou de 2 - (2' - hydroxy - 5' - caproylamino - phényl) - 5 - méthoxy-6-méthyl-benzotriazole.

On peut également utiliser pour la stabilisation, suivant leur solubilité, d'autres composés parmi ceux qui seront mentionnés ci-dessous dans les exemples de préparation I à XVI.

*Exemple 7.* — On mélange 100 parties de méthacrylate de méthyle, 0,2 partie de 2-[2'-hydroxy-5'-(N - p - méthylbenzoyl - N - benzyl - amino) - phényl] - benzotriazole et 0,2 partie de peroxyde de lauroyle et on polymérise à 70 °C entre des plaques de verre pour obtenir une plaque de 2 mm d'épaisseur. La plaque ainsi obtenue absorbe pratiquement toute la lumière ultra-violet entre 270 et 380 mμ : lorsque la plaque a été exposée 1 000 heures dans le Fidéomètre la transmission de la lumière ultra-violet n'est que très peu modifiée.

On peut également utiliser pour la stabilisation, suivant leur solubilité, d'autres composés parmi ceux qui seront mentionnés ci-dessous dans les exemples de préparation I à XVI.

*Exemple 8.* — On mélange 100 parties de polyacrylonitrile (préparé par polymérisation de l'acrylonitrile selon W.R. Sorenson et T.W. Campbell : Preparative Methods of Polymer Chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, 1961) avec 0,5 partie de 2-(2'-hydroxy-5'-méthane-sulfonyl-heptylamino-phényl)-5-chlorobenzotriazole et on met le tout en suspension, sous bonne agitation, dans 1 000 parties de diméthyl-formamide fortement refroidi. La dispersion ainsi obtenue est agitée par

roulement dans un flacon à poudre à col large muni d'un couvercle à vis, d'abord pendant 2 heures à la température ambiante, puis on porte la température à 50 °C et on fait rouler le flacon contenant la solution de polyacrylonitrile jusqu'à ce que cette dernière soit homogène. La solution visqueuse est coulée sur une plaque de verre en une couche mince. Par séchage à l'étuve à circulation d'air, à 80 °C, on chasse lentement le solvant : il reste alors une pellicule transparente. Cette pellicule absorbe pratiquement toute la lumière ultra-violetle de 270 à 370 mμ.

De la même façon on peut préparer des pellicules opaques aux ultra-violets à partir de copolymères de 90 % d'acrylonitrile et de 10 % d'acétate de vinyle.

On peut également utiliser pour la stabilisation, suivant leur solubilité, d'autres composés parmi ceux qui seront mentionnés ci-dessous dans les exemples de préparation I à XVI.

*Exemple 9.* — On mélange bien 100 parties de polystyrène (Shell Petrochemicals Ltd., Angleterre) et 0,3 partie de 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexyloxy-carbonyl-méthylamino-phényl)-benzotriazole et on moule par injection à 240 °C pour obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur. Les plaques ainsi obtenues absorbent pratiquement toute la lumière ultra-violetle de 270 à 370 mμ et elles ont moins tendance à jaunir sous l'effet de la lumière que des plaques préparées de la même façon mais sans addition de photopréservatif.

On peut également utiliser pour la stabilisation, suivant leur solubilité, d'autres composés parmi ceux qui seront mentionnés ci-dessous dans les exemples de préparation I à XVI.

*Exemple 10.* — On mélange à sec 100 parties de polytéréphtalate d'éthylène-glycol commercial (« Terlenka » de la Société Algemeene Kunstzijde Unie, Arnhem, Hollande) et 1 partie de 2-(2'-hydroxy-3'-propyl-5'-pentylcarbonylamino-phényl)-benzotriazole et, après avoir bien séché, on travaille le mélange au moyen d'une extrudeuse à 285 °C pour en faire une pellicule continue d'environ 0,2 mm d'épaisseur. La pellicule transparente est pratiquement incolore, absorbe pratiquement toute la lumière ultra-violetle entre 270 et 380 mμ. Elle convient comme matériau d'emballage opaque aux rayons ultra-violets.

On peut également utiliser pour la stabilisation, suivant leur solubilité, d'autres composés parmi ceux qui seront mentionnés ci-dessous dans les exemples de préparation I à XVI.

*Exemple 11.* — Une feuille de polyvinyl-butyrat (préparé par acétalisation de l'alcool polyvinylique avec le butyraldéhyde) est plongée pendant 3 minutes dans une solution de 8 parties de 2-[2'-hydroxy-5'-(4''-6''-bis-dibutylamino-s-triazinyl)-(2'') amino-phényl]-benzotriazole dans 100 parties en volume de benzène. Après séchage de la feuille on

la presse entre deux plaques de verre à 140 °C. La plaque de verre de sécurité ainsi obtenue peut être utilisée comme élément de construction opaque aux ultra-violets; la couche organique de liaison est moins sensible au jaunissement que celle d'une plaque de verre de sécurité qui a été préparée avec une feuille de polyvinyl-butyrat non traitée.

On peut également utiliser pour la stabilisation, suivant leur solubilité, d'autres composés parmi ceux qui seront mentionnés ci-dessous, dans les exemples de préparation I à XVI.

Les composés benzotriazoliques mentionnés dans les exemples précédents (1 à 11) ainsi que des dérivés 5'-acylamino-benzotriazoliques utilisables de la même façon, peuvent être préparés comme décrit dans les exemples ci-dessous.

#### *Exemples de préparation*

*Exemple I.* — On délaye 279 parties de o-nitraniline, pendant la nuit, avec 1 000 parties en volume d'eau et, le lendemain matin, on ajoute 600 parties en volume d'acide chlorhydrique concentré et on diazote à 0-5 °C, par addition goutte à goutte de 140 parties de nitrite de sodium, en solution dans 300 parties en volume d'eau, de façon que le mélange donne toujours une réaction légèrement positive sur le papier au nitrite. La solution diazoïque limpide que l'on obtient est introduite goutte à goutte, à 0-5 °C, dans une solution que l'on a obtenue en délayant 302 parties de N-acétyl-p-amino-phénol dans 2 000 parties en volume d'eau et en ajoutant une lessive de soude concentrée jusqu'à obtention d'un pH égal à 11 : pendant l'addition goutte à goutte de la solution diazoïque, on maintient constamment le pH de la solution réactionnelle à 11 par addition d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Le 2-nitro-2'-hydroxy-5'-acétylamino-azobenzène formé précipite aussitôt sous forme d'une poudre brun rouille foncé : lorsque l'addition de la solution diazoïque est terminée on sépare le composé azobenzénique par essorage et on le lave à l'eau froide. On agite le solide d'essorage encore humide avec 3 000 parties en volume d'une lessive de soude caustique trinormale et on ajoute par portions, à 0-10 °C, 600 parties de poudre de zinc. Le composé azoïque se décolore peu à peu et la couleur de la suspension formée vire au rouge jaune. Puis on laisse la température remonter jusqu'à la température ambiante et on poursuit l'agitation du mélange pendant trois heures. La boue de zinc restante est ensuite éliminée par essorage sous azote et le filtrat est introduit, sous agitation, dans 6 000 parties d'acide chlorhydrique trinormal. On sépare par essorage le produit réactionnel qui a précipité, on le lave bien à l'eau, on le sèche et ensuite on le recristallise dans le diméthylformamide. Le 2-(2'-hydroxy-5'-acétylamino-phényl)-benzotriazole s'obtient ainsi sous forme d'aiguilles jaunâtres qui fondent au-dessus de 260 °C. En raison

de sa mauvaise solubilité dans les solvants lipophiles, ce produit ne convient, comme agent photopréservatif, que pour des substrats fortement polaires, comme par exemple le nylon.

On fait bouillir à reflux pendant trois heures, 595 parties de l'acétylaminobenzotriazole précédé avec 6 000 parties en volume de méthylcellosolve et 3 000 parties en volume d'acide chlorhydrique concentré. Au bout d'une heure il s'est formé une solution limpide au sein de laquelle apparaît, à nouveau, au bout d'environ une heure un quart, un précipité dense. C'est pourquoi il est indiqué de bien agiter. On continue d'agiter la suspension obtenue pendant la nuit à la température ambiante et ensuite on la filtre. On dissout à chaud le solide de filtration avec 3 500 parties en volume d'un mélange 2:1 de méthylcellosolve et d'eau et on clarifie la solution avec du noir animal : au filtrat encore chaud on ajoute 1 000 parties d'acétate de sodium. Il se forme très rapidement des cristaux jaunes que l'on sépare par essorage après refroidissement et qu'on lave avec de l'eau. On en recueille 405 parties. Par recristallisation dans un mélange d'alcool éthylique et d'eau on obtient le 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-benzotriazole sous forme d'aiguilles très jaunes qui fondent à 178 °C.

De manière analogue on obtient les produits suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-5'-acétylaminophényl)-5-chlorobenzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-acétylaminophényl)-5-méthylbenzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-acétylaminophényl)-5-méthoxybenzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'-acétylaminophényl)-5-carboxybenzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-4'-méthyl-5'-acétylaminophényl)-5-éthylsulfonylbenzotriazole;

Le N-méthylcyclohexylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-acétylaminophényl)-benzotriazole-5-sulfonique.

Pour la préparation de composés azoïques dérivant d'amines très légèrement basiques, que l'on diazote de préférence avec l'acide nitrosyl-sulfurique, il est bon d'effectuer la copulation dans l'acide acétique glacial et d'utiliser de l'acétate de sodium comme accepteur d'acide.

Par saponification par la méthode indiquée on isole les amines libres correspondant aux composés mentionnés, à l'exception du 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-5-méthoxybenzotriazole car, dans les conditions indiquées, le groupe méthoxy est éliminé.

*Exemple II.* — On met en suspension 13 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-5-chlorobenzotriazole (corps qui fond à 169 °C et que l'on obtient comme décrit à l'exemple I) dans 100 parties de diméthylaniline et 50 parties de chlorobenzène et, à environ 30 °C, on ajoute goutte à goutte 7,4 parties

de chlorure de l'acide caproïque. On chauffe lentement la pâte épaisse obtenue : à environ 150 °C il se forme une solution limpide. On laisse refroidir le mélange réactionnel tout en l'agitant. On sépare par essorage le produit qui a cristallisé et, pour éliminer une petite quantité d'impuretés de teinte bleu vert, on le lave bien avec du méthanol. Pour parfaire la purification, on le recristallise dans un mélange de diméthylformamide et de méthylcellosolve. On obtient 14,7 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-pentylcarbonyl-amino-phényl)-5-chlorobenzotriazole qui fond à 237 °C.

De manière analogue on obtient les composés suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'-pentylcarbonyl-amino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-propyl-5'-pentylcarbonyl-amino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-chloro-pentylcarbonylamino-phényl)-5-éthylsulfonylbenzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-cyclohexyl-5'-pentylcarbonyl-amino-phényl)-5-carboxybenzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-pentylcarbonylamino-phényl)-5-méthoxy-4-méthylbenzotriazole (le corps de départ s'obtient par copulation du chlorure de 2-hydroxy-5-nitro-phényl-diazonium avec la 3-méthoxy-4-méthylaniline, puis cyclisation avec le sulfate de cuivre en milieu ammoniacal et réduction catalytique du groupe nitro avec le nickel de Raney);

Le diéthylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-cyclohexyl-5'-pentylcarbonylamino-phényl)-benzotriazole-5-sulfonique; et

Le dibutylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-pentylcarbonyl-amino-phényl)-benzotriazole-5-carboxylique.

*Exemple III.* — Dans 300 parties d'eau on met en suspension 79,6 parties de p-β-carboxypropionylbutylamino-phénol (obtenu par réaction de l'anhydride succinique avec le N-butyl-p-aminophénol) et on le fait passer en solution en ajoutant de la lessive de soude caustique concentrée jusqu'à ce que le pH de la solution soit égal à 11. A cette solution on ajoute goutte à goutte, à 0-5 °C, une solution diazoïque préparée à partir de 41,4 parties d'ornitraniline (comme à l'exemple I), à une vitesse telle qu'on ne puisse jamais déceler d'excès de sel de diazonium. Par addition simultanée d'une lessive de soude caustique concentrée on maintient le pH de la solution réactionnelle à 11-11,5. Lorsque l'addition de la solution diazoïque est terminée, on poursuit l'agitation du bain réactionnel pendant encore une demi-heure. On ajoute ensuite 100 parties d'hydroxyde de sodium solide, puis 100 parties de poudre de zinc que l'on saupoudre par portions sur la solution. Lorsque l'addition du zinc est terminée, on introduit encore une fois 100 parties d'hydroxyde de sodium solide, tout en maintenant la température à 27 °C. Le mélange réactionnel se décolore



et on continue de l'agiter pendant encore une demi-heure : après quoi on l'introduit, tout en agitant, dans un mélange de 1 000 parties d'eau et 500 parties en volume d'acide chlorhydrique concentré. Après avoir agité pendant une heure à la température ambiante on sépare par essorage le précipité de teinte foncée, on le lave à l'eau et on le sèche. On recristallise le produit dans un mélange de ligroïne et de chlorobenzène en ajoutant du noir animal. Pour le purifier davantage on le recristallise encore une fois dans du toluène. Le 2-(2'-hydroxy-5'-β-carboxypropionylbutylamino - phényl) - benzotriazole ainsi obtenu fond à 154 °C. On peut l'utiliser directement comme agent photopréservatif; mais l'on peut aussi, après l'avoir converti en chlorure d'acide avec le chlorure de thionyle, le transformer, par ébullition avec des alcools correspondants, en les esters suivants :

2 - (2' - hydroxy - 5' - β - méthoxycarbonylpropionylbutylamino - phényl) - benzotriazole;

2 - (2' - hydroxy - 5' - β - cyclohexyloxycarbonylpropionylbutylamino - phényl) - benzotriazole, et

2 - (2' - hydroxy - 5' - β - allyloxycarbonylpropionylbutylamino-phényl)-benzotriazole.

De manière analogue, on obtient, à partir du produit de réaction de l'anhydride succinique et du N-cyclohexyl-p-aminophénol, le 2-(2'-hydroxy-5'-β-carboxypropionylcyclohexylamino - phényl) - benzotriazole.

*Exemple IV.* — A 181 parties de N-(p-hydroxyphényl)-β-alanine (obtenue par saponification alcaline du produit de fixation de l'acrylonitrile sur le p-aminophénol) dans 300 parties en volume d'eau, on ajoute une lessive de soude caustique concentrée jusqu'à ce que la solution formée ait un pH de 5,4. On ajoute ensuite goutte à goutte, sous bonne agitation, 141 parties de chlorure de benzoyle, tout en maintenant le pH à 5,4 par addition d'une lessive de soude caustique concentrée. On poursuit l'agitation du mélange réactionnel pendant la nuit, tout en maintenant la valeur du pH. Le produit qui a précipité est séparé par filtration et recristallisé dans un mélange d'acide acétique glacial et d'eau. Il fond à 192 °C.

On copule 229 parties de ce produit benzoylé, en solution neutre, avec 113 parties d'o-nitraniline à 97,9 % diazotée. Le colorant doazoïque obtenu, alors qu'il est encore humide, est dissous dans 2 000 parties en volume d'une lessive de soude caustique binormale. En cinq minutes on introduit 200 parties de poudre de zinc, tout en veillant, par refroidissement, à ce que la température ne dépasse pas 35 °C. On poursuit l'agitation du mélange à cette température, jusqu'à ce qu'il soit devenu jaune verdâtre. On précipite le 2-(2'-hydroxy-5'-N-β - carboxyéthyl - benzoylamino - phényl) - benzotriazole par addition lente de 700 parties en volume d'acide chlorhydrique concentré. Le composé, re-

cristallisé dans un mélange d'acide acétique glacial et d'eau, fond à 187 °C.

On transforme ce composé carboxylique, par des méthodes connues, en son chlorure d'acide et on fait bouillir ce dernier à reflux pendant une heure avec trois fois son poids de n-butanol. L'ester qui cristallise au refroidissement peut être recristallisé dans un mélange de butanol et de ligroïne II fond à 123 °C.

En utilisant le méthanol, le cyclohexanol, l'alcool benzylique ou le décanol au lieu du butanol, on obtient les composés suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-5'-benzoyl-β-méthoxycarbonyl-éthylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-benzoyl-β-cyclohexyloxycarbonyl-éthylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-benzoyl-β-benzoyloxycarbonyl-éthylamino-phényl)-benzotriazole; et

Le 2-(2'-hydroxy-5'-benzoyl-β-décycloxy-carbonyl-éthylamino-phényl)-benzotriazole.

*Exemple V.* — On agite 11,3 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-benzotriazole avec 6,1 parties de diméthyl-aniline et 120 parties en volume de solvant naphta. A la suspension obtenue on ajoute goutte à goutte, sous bonne agitation, 8,2 parties de chloroformiate de cyclohexyle en solution dans 80 parties en volume de chlorobenzène. On agite la bouillie épaisse obtenue pendant une demi-heure sur le bain d'huile à une température intérieure de 138-140 °C. Après refroidissement on sépare par essorage le produit qui est apparu à l'état cristallisé et on le lave bien avec du méthanol et de la ligroïne. Après séchage on le recristallise plusieurs fois dans un mélange de chlorobenzène et de toluène. Le 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexyloxycarbonylamino-phényl)-benzotriazole ainsi obtenu, sous forme de cristaux aciculaires blancs, fond à 194 °C.

De manière analogue on obtient les substances suivantes :

Le 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexyloxycarbonylamino-phényl)-5-chlorobenzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexyloxycarbonylcyclohexylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexyloxycarbonylméthylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexyloxycarbonylamino-phényl)-5-méthoxy-6-méthyl-benzotriazole;

L'ester butylique de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexyloxycarbonylamino - phényl) - benzotriazole-5-carboxylique;

Le dibutylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-phényl-5'-cyclohexyloxycarbonylamino-phényl)-benzotriazole-5-sulfonique;

Le 2-(2'-hydroxy-3'-phényl-5'-cyclohexyloxycarbonylamino-phényl)-5-éthylsulfonyle-benzotriazole.

*Exemple VI.* — On agite 7,7 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-benzotriazole avec 50 parties en volume d'o-dichlorobenzène, 4,2 parties de di-

méthylaniline et 9,9 parties de 2-chloro-4,6-dibutylthio-s-triazine et, après avoir chauffé lentement, on fait bouillir à reflux pendant deux heures et demie. Après refroidissement on chasse le dichlorobenzène du mélange réactionnel par entraînement à la vapeur d'eau. Après avoir enlevé l'eau par décantation on agite l'huile épaisse restante avec un peu d'éthanol, traitement qui la fait cristalliser lentement. Plusieurs recristallisations dans l'éthanol fournissent le 2-[2'-hydroxy-5'-(4'',6'')-dibutyl-thio-s-triazinyl-(2'')-amino-phényl]-benzotriazole légèrement jaunâtre qui fond à 112 °C.

En opérant de manière analogue on obtient les produits suivants :

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4'',6'')-dibutylthio-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4'',6'')-dioctylthio-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4'',6'')-bis-méthylcyclohexyl-amino-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4'',6'')-dibenzylthio-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4'',6'')-bis-diéthylamino-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4'',6'')-bis-benzylamino-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4'',6'')-dibutylamino-6''-chloropyrimidyl-(2'')-amino)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(2'',6'')-butoxy-5'',6''-dichloropyrimidyl-(4'')-amino)-phényl]-benzotriazole; et

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4'',6'')-cyclohexylthio-5'',6''-dichloropyrimidyl-(2'')-amino)-phényl]-benzotriazole.

*Exemple VII.* — On agite 33,9 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-benzotriazole, 17,7 parties de benzaldéhyde et 100 parties en volume d'odichlorobenzène, et on chauffe lentement jusqu'à l'ébullition. A une température intérieure d'environ 175 °C on chasse ensuite lentement par distillation 40 parties en volume de dichlorobenzène l'eau formée étant alors entraînée simultanément par distillation azeotropique. Après refroidissement du mélange réactionnel on sépare le produit par essorage et on le recristallise dans le chlorobenzène. Le 2-(2'-hydroxy-5'-benzylaminophényl)-benzotriazole ainsi obtenu fond à 158 °C.

On hydrogène 31,4 parties de ce produit dans 240 parties en volume de dioxanne pur, avec 10 parties de nickel de Raney, à la température ambiante et sous une légère surpression. Lorsque 2 240 parties en volume d'hydrogène ont été absorbées (ce qui demande environ trois heures) on interrompt l'hydrogénation. On déplace l'hydrogène par de l'azote et on chauffe au bain d'eau le mélange réactionnel dans lequel le produit d'hydrogénation a précipité, jusqu'à ce qu'il soit formé une solution limpide, abstraction faite du nickel de Raney. On filtre ensuite sur Hiflow.

Dans le filtrat jaune on précipite le produit encore

chaud en ajoutant lentement de l'eau. Le 2-(2'-hydroxy-5'-benzylaminophényl)-benzotriazole ainsi obtenu fond à 143 °C.

De la même façon on fait réagir d'autres composés carbonyliques; dans le cas de cétones, comme la cyclohexanone, il est recommandé d'ajouter du chlorure de zinc anhydre.

On agite 3,2 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-benzyl-amino-phényl)-benzotriazole avec 10 parties en volume de pyridine anhydre, puis on ajoute goutte à goutte à ce mélange 1,5 partie de chlorure de l'acide méthane-sulfonique à une vitesse telle que la température ne dépasse pas 30 °C. On laisse reposer la solution obtenue pendant deux heures à la température ambiante, puis on la chauffe pendant une demi-heure sur le bain d'eau bouillant tout en l'agitant. Après refroidissement on précipite le produit par de l'eau, on le sépare par essorage et on le recristallise dans de l'acide acétique glacial et du toluène. Le 2-(2'-hydroxy-5'-méthane-sulfonyl-benzylamino-phényl)-benzotriazole ainsi obtenu fond à 215 °C et il est obtenu sous forme d'aiguilles très légèrement jaunâtres.

De manière analogue on prépare les produits suivants :

L'ester allylique de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'-méthane-sulfonyl-cyclohexylamino-phényl)-benzotriazole-5-carboxylique;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-méthane-sulfonyl-heptylamino-phényl)-5-chloro-benzotriazole;

Le  $\gamma$ -méthoxypropylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-méthane-sulfonyl-benzylamino-phényl)-benzotriazole-5-sulfonique; et

Le dibutylamide de l'acide 2-(2'-hydroxy-3'-chloro-5'-méthane-sulfonyl-amino-phényl)-benzotriazole-5-sulfonique.

*Exemple VIII.* — On agite 11,3 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-amino-phényl)-benzotriazole, 6,2 parties de diméthylaniline et 50 parties en volume de xylène (mélange technique) et on ajoute goutte à goutte à la solution obtenue 9,7 parties de chloroformiate d'octyle en solution dans 20 parties en volume de xylène. Le mélange réactionnel, qui se solidifie en une bouillie épaisse, est chauffé sous bonne agitation à une température intérieure de 138 °C, chauffage qui le fait passer sous forme d'une solution limpide. Après refroidissement à 100 °C on dilue avec 50 parties en volume de ligroïne le mélange au sein duquel se dépose déjà des cristaux, et on le laisse refroidir à la température ambiante tout en agitant. On sépare par essorage les cristaux formés et on les lave bien avec du méthanol puis avec de la ligroïne et enfin avec du benzène. On recristallise le produit deux fois dans du toluène.

Le 2-(2'-hydroxy-5'-octyloxy-carbonylamino-phényl)-benzotriazole, ainsi obtenu sous forme de cristaux blancs, fond à 142 °C.

De manière analogue on obtient les produits suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-5'-phénoxy-carbonylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-β-butylthio-éthoxycarbonylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-o-chlorophénoxy-carbonylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-méthoxycarbonylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-p-méthylphénoxy-carbonylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-β-éthoxyéthoxy-carbonylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-benzyloxy-carbonylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4''-méthyl-cyclohexyloxy-carbonyl-amino)-phényl]-benzotriazole; et

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(m-méthylbenzyloxy-carbonyl-amino)-phényl]-benzotriazole.

*Exemple IX.* — On chauffe à reflux pendant quatre heures et demie (température intérieure 184-185 °C) 11,3 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-benzotriazole, 6,1 parties de diméthylaniline, 18,5 parties de 2-chloro-4,6-bis-dibutylamino-s-triazine et 50 parties en volume d'o-dichlorobenzène. Après refroidissement on chasse l'o-dichlorobenzène du mélange réactionnel par entraînement à la vapeur d'eau. Après élimination de l'eau surnageante par décantation, la résine restante est malaxée avec du méthanol, ce qui a pour effet de faire cristalliser lentement le produit. Par plusieurs recristallisations dans l'éthanol on obtient le 2-[2'-hydroxy-5'-(4''-6''-bis-dibutylamino-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-benzotriazole sous forme de cristaux jaunâtres qui fondent à 88 °C.

De manière analogue on obtient les substances suivantes :

Le 2-[2'-hydroxy-3'-méthyl-5'-(4''-6''-bis-dibutylamino-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4''-6''-bis-dibutylamino-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-5-méthoxy-6-méthyl-benzotriazole;

le 2-[2'-hydroxy-5'-(4''-6''-bis-dibutylamino-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-4,6-dichloro-benzotriazole; et

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(4''-6''-bis-dibutylamino-s-triazinyl-(2'')-amino)-phényl]-5-carboxy-benzotriazole.

*Exemple X.* — On délaye 12,0 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-5-méthylbenzotriazole (corps fondant à 148 °C, préparé selon l'exemple 1) avec 100 parties en volume de diméthyl-aniline et on ajoute lentement à la suspension obtenue, à 30-37 °C, sous bonne agitation, 7,4 parties de chlorure de l'acide caproïque en solution dans 50 parties en volume de chlorobenzène. On chauffe ensuite le mélange réactionnel à 92-95 °C, ce qui le convertit

en une solution limpide. On laisse refroidir sous agitation : le produit précipite alors à l'état cristallisé. Après essorage, lavage avec du méthanol et recristallisation dans le méthylcellosolve, le 2-(2'-hydroxy-5'-pentylcarbonylamino-phényl)-5-méthylbenzotriazole fond à 193 °C.

En procédant de manière analogue, on obtient les produits suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-5'-stéaroylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-oléylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-méthacryloylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexylcarbonylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-benzylcarbonylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-β-butylthio-propionylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-β-éthoxypropionylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-phénoxyacétylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-β-phénylpropionylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-cyclopentylcarbonylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole; et

Le 2-(2'-hydroxy-5'-p-méthylphénoxyacétylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole.

*Exemple XI.* — On met 3,2 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-benzylamino-phényl)-benzotriazole en suspension dans 15 parties en volume d'o-dichlorobenzène, on ajoute 1,8 partie d'isocyanate de phényle tout en agitant et on chauffe le mélange à reflux pendant dix minutes. Lorsque le mélange se refroidit il se forme lentement des cristaux que l'on sépare par essorage et lave avec du toluène. Plusieurs recristallisations dans un mélange de ligroïne et de chlorobenzène additionné de quelques gouttes d'éthanol fournissent le 2-(2'-hydroxy-5'-N-phénylcarbamoylebenzylamino-phényl)-benzotriazole sous forme de petites aiguilles blanches qui fondent à environ 180 °C en se décomposant.

L'utilisation des corps de départ correspondants fournit les produits suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-3'-méthyl-5'-N-phénylcarbamoylecyclohexylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-N-phénylcarbamoyleheptylamino-phényl)-4,6-dichloro-benzotriazole; et

L'ester butylique de l'acide 2-(2'-hydroxy-5'-N-phényl-carbamoyleméthylamino-phényl)-benzotriazole-5-carboxylique.

*Exemple XII.* — On met 3,2 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-benzyl-aminophényl)-benzotriazole en suspension dans 20 parties en volume d'o-dichlorobenzène et on ajoute 1,2 partie de chlorure de l'acide chloracétique, tout en agitant à la tempé-

ture ambiante. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe lentement le mélange : la coloration jaune de la suspension disparaît alors et il se forme un précipité blanc. Dès que la coloration jaune a complètement disparu on ajoute trois parties de diméthylaniline au mélange qui, aussitôt, devient à nouveau jaune. On chauffe ensuite le mélange sur le bain d'eau jusqu'à ce qu'il se soit formée une solution limpide, puis on le maintient pendant encore une demi-heure sur le bain d'eau bouillant. Après refroidissement on chasse du mélange réactionnel la plus grande quantité possible d'o-dichlorobenzène par distillation sous pression réduite. On reprend le résidu de distillation dans de l'acide acétique glacial et on laisse se produire la cristallisation dans la solution obtenue. Après deux recristallisations dans l'acide acétique glacial on obtient le 2-(2'-hydroxy-5'-chloracétylbenzylamino-phényl)-benzotriazole sous forme d'aiguilles massives qui fondent à 185 °C.

Lorsqu'on utilise les chlorures d'acides correspondants on obtient les produits suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-5'-N,N-diméthylcarbamoylbenzylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-1''-morpholinocarbonylbenzylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-β-butoxypropionylbenzylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-β-benzylthio-propionylbenzylamino-phényl)-benzotriazole; et

Le 2-(2'-hydroxy-5'-β-phénylthio-propionylbenzylamino-phényl)-benzotriazole.

L'atome de chlore du 2-(2'-hydroxy-5'-chloracétylbenzylamino-phényl)-benzotriazole peut facilement être échangé contre un groupe amino : c'est ainsi qu'on obtient par exemple le 2-(2'-hydroxy-5'-N,N-diéthylamino-acétylbenzylamino-phényl)-benzotriazole.

*Exemple XIII.* — On délaye 3,2 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-benzylaminophényl)-benzotriazole avec 15 parties en volume de Sangajol et on ajoute 1,7 partie de chlorure de l'acide p-toluïque à la température ambiante. On chauffe le mélange comme à l'exemple XII et on le traite avec de la diméthylaniline. Après refroidissement on ajoute au mélange réactionnel à deux phases 20 parties en volume d'éther de pétrole et 20 parties en volume d'eau : après cela on agite et le produit cristallise. Après séparation par essorage et lavage avec un peu de méthanol on recristallise le 2-(2'-hydroxy-5'-p-méthylbenzoyl-benzylamino-phényl)-benzotriazole dans une solution aqueuse d'acide acétique et, après avoir bien séché, dans un mélange de ligroïne et de chlorobenzène : le composé s'obtient alors sous forme de cristaux pratiquement incolores qui fondent à 144 °C.

Lorsqu'on utilise les chlorures d'acides correspondants on obtient les produits suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-5'-o-chlorobenzoylbenzylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-p-méthoxybenzoylbenzylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-m-méthylbenzoylbenzylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-p-méthylphénylacétylbenzylamino-phényl)-benzotriazole; et

Le 2-(2'-hydroxy-5'-β-phénylpropionylbenzylamino-phényl)-benzotriazole.

*Exemple XIV.* — On délaye 2,3 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-benzotriazole dans 10 parties en volume de pyridine anhydre et on ajoute 2,0 parties de chlorure de l'acide p-toluène-sulfonique, en veillant à ce que la température ne s'élève pas au-dessus de 30 °C. On agite le mélange à la température ambiante pendant deux heures et ensuite on le chauffe à reflux pendant dix minutes. On précipite le produit par addition de 50 parties d'eau, on le sépare par essorage, on le lave avec du méthanol et on le sèche. Par recristallisation dans un mélange de méthylcellosolve, de diméthyl-formamide et d'eau, on obtient le 2-(2'-hydroxy-5'-p-toluène-sulfonylamino-phényl)-benzotriazole à l'état de cristaux pratiquement incolores qui fondent à 238 °C.

Lorsqu'on utilise les chlorures d'acides correspondants on obtient les substances suivantes :

Le 2-(2'-hydroxy-5'-benzène-sulfonylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-o-chlorobenzène-sulfonylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-p-méthoxybenzène-sulfonylamino-phényl)-benzotriazole; et

Le 2-(2'-hydroxy-5'-p-butylbenzène-sulfonylamino-phényl)-benzotriazole.

*Exemple XV.* — On met 2,3 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-amino-phényl)-benzotriazole en suspension dans 15 parties en volume d'o-dichlorobenzène et on ajoute 1,4 partie de chlorure de l'acide méthane-sulfonique. On chauffe le mélange comme à l'exemple XI et on le traite par la diméthylaniline. Lorsque la réaction est terminée on chasse le solvant par entraînement à la vapeur d'eau et on lave bien avec du méthanol le résidu insoluble dans l'eau. Par recristallisation dans un mélange de méthylcellosolve et de diméthyl-formamide, on obtient le 2-(2'-hydroxy-5'-méthane-sulfonylamino-phényl)-benzotriazole sous forme de cristaux presque incolores fondant à 249 °C.

Si l'on utilise des chlorures d'acides sulfoniques correspondants on obtient les produits suivants :

Le 2-(2'-hydroxy-5'-cyclohexyl-sulfonylamino-phényl)-benzotriazole;

Le 2-[2'-hydroxy-5'-(butane-1''-sulfonylamino)-phényl]-benzotriazole;

Le 2-(2'-hydroxy-5'-allyl-sulfonylamino-phényl)-benzotriazole, et

Le 2-(2'-hydroxy-5'-benzyl-sulfonylamino-phényl)-benzotriazole.

*Exemple XVI.* — A une suspension de 2,4 parties de 2-(2'-hydroxy-5'-aminophényl)-5-méthyl-benzotriazole dans 10 parties en volume d'o-dichlorobenzène et 10 parties en volume de diméthyl-formamide, on ajoute 1,7 partie d'isocyanate de phényle et on chauffe à 130 °C pendant une demi-heure. Après refroidissement le 2-(2'-hydroxy-5'-N-phénylcarbamoylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole cristallise en aiguilles massives légèrement jaunâtres qu'on lave bien avec de l'éthanol. Pour parfaire la purification on peut mettre le produit en suspension dans le méthylcellosolve, puis le faire passer en solution par addition goutte à goutte d'une lessive de soude caustique concentrée. A la solution jaune ainsi obtenue on ajoute, à 90 °C, un petit excès d'acide acétique glacial : la couleur vire alors au jaune pâle. Lorsqu'on refroidit lentement, tout en agitant, le produit cristallise sous forme de petites aiguilles fines et longues qu'on lave bien avec du méthanol et qu'on sèche ensuite sous pression réduite.

Le point de fusion du composé est supérieur à 280 °C; à une température plus élevée la substance se décompose.

Si l'on utilise les corps de départ correspondants on obtient les substances suivantes :

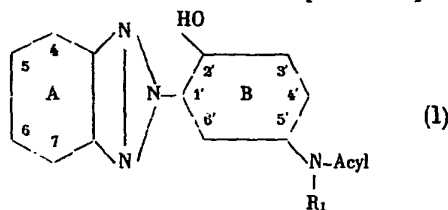
Le 2-(2'-hydroxy-5'-[N-o-éthylphénylcarbamoylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole, et

Le 2-(2'-hydroxy-5'-N-phénylthiocarbamoylamino-phényl)-5-méthyl-benzotriazole.

#### RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

1° L'application de composés 2-(2'-hydroxy-5'-acylamino-phényl)-benzotriazoliques répondant à la formule générale 1 :



dans laquelle :

« Acyl » représente un reste acyle organique, et

R<sub>1</sub> représente l'hydrogène ou un reste alkyle, alcényle, cycloalkyle ou aralkyle, R<sub>1</sub> et « Acyl » pouvant former ensemble un cycle avec l'atome d'azote, auquel cas R<sub>1</sub> représente un groupe carbonyle ou un groupe méthylène éventuellement porteur de groupes alkyles, et dans laquelle :

Le noyau A peut porter comme substituants aux positions 4, 5 et 6, des groupes alkyles, alcoxy, carboxy, esters carboxyliques, carbamyles, sulfamyles, ainsi que des groupes alkyl-sulfonyles ou des halogènes, et,

Le noyau B peut porter comme substituants aux positions 3' et 4' des groupes hydrocarbonés ou des halogènes, pour stabiliser, contre l'action nuisible de la lumière et des agents d'oxydation, des matières organiques sensibles à la lumière et à l'oxydation.

2° A titre de produits industriels nouveaux :

a. Les matières organiques qui ont été protégées contre les effets nocifs de la lumière et des agents d'oxydation, à l'aide de composés répondant à la formule 1 définie sous 1°;

b. Les filtres à lumière qui renferment au moins un des composés répondant à la formule 1 spécifiée sous 1°.

Société dite : J. R. GEIGY S. A.

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)

